

523, 957  
08 FEB 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/016822 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C23C 14/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002487

(22) Date de dépôt international : 7 août 2003 (07.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0210110 8 août 2002 (08.08.2002) FR  
0210112 8 août 2002 (08.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GEN-  
ERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147 Rue de Paris,  
F-94227 CHARENTON (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHERER,  
Karin [DE/FR]; 37 bis Avenue Miss Cavell, F-94100  
SAINT MAUR DES FOSSES (FR). LACAN, Pascale  
[FR/FR]; 18 Rue Amelot, F-75011 PARIS (FR). ROISIN,  
Philippe [FR/FR]; 14 Rue Toulouse Lautrec, F-91460  
MARCOUSSIS (FR). BOSMANS, Richard [FR/FR]; 2  
Square Jean-Baptiste Lully, F-94490 ORMESSON (FR).

(74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; Cabinet  
HARLE et PHELIP, 7 rue de Madrid, F-75008 PARIS  
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A THIN, STABILIZED FLUORINE-DOPED SILICA LAYER, RESULTING THIN  
LAYER AND USE THEREOF IN OPHTHALMIC OPTICS

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UNE COUCHE MINCE, STABILISEE, DE SILICE DOPEE AU FLUOR, COUCHE  
MINCE OBTENUE ET LEUR APPLICATION EN OPTIQUE OPHTALMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for forming on a SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> layer a protective coating of silica SiO<sub>2</sub> and/or of a metal  
oxide by ion-assisted vapour phase deposition, consisting in bombarding the layer being formed with a beam of positive ions formed  
from a rare gas, oxygen or a mixture of both or more of said gases by sputtering a silicon or metal layer followed by a step which  
consists in oxidizing the silicon or metal layer. The invention is useful for producing antireflection coatings.

(57) Abrégé : Le procédé de l'invention comprend la formation sur une couche de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, d'une couche protectrice de silice SiO<sub>2</sub>  
et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique, consistant à bombarder la couche en formation avec  
un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz ou par pulvérisation  
cathodique d'une couche de silicium ou de métal suivie d'une étape d'oxydation de la couche de silicium ou de métal. Application  
à la réalisation de revêtements antireflets.

WO 2004/016822 A2

"Procédé d'obtention d'une couche mince, stabilisée, de silice dopée au fluor, couche mince obtenue et leur application en optique ophtalmique"

5

L'invention concerne d'une manière générale un procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , stabilisée, une telle couche mince et leur application en optique ophtalmique, en particulier pour l'obtention de revêtement antireflets multicouches pour des lentilles ophtalmiques.

10

Les couches minces à base de silice  $\text{SiO}_2$  sont largement utilisées en optique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique ophtalmique. De telles couches minces à base de silice sont notamment utilisées dans les revêtements antireflets. Ces revêtements antireflets

15

sont classiquement constitués d'un empilement multicouches de matériaux inorganiques. Ces empilements antireflets multicouches comportent généralement une ou plusieurs couche(s) ayant un bas indice de réfraction qui sont constituées par une couche mince à base de silice.

20

Les techniques de dépôt de telles couches minces à base de silice sont des plus diverses, mais le dépôt par évaporation sous vide est une des techniques les plus largement répandues. Ces couches minces à base de  $\text{SiO}_2$  présentent des propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes et des indices de réfraction généralement de l'ordre de

25

1,48, pour une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Cependant, afin de pouvoir améliorer les performances optiques de l'empilement antireflets et réaliser de nouveaux systèmes d'empilement antireflets, il serait souhaitable de pouvoir abaisser l'indice de réfraction de cette couche bas indice tout en conservant ses propriétés mécaniques satisfaisantes.

30

Pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé de réaliser des couches de silice  $\text{SiO}_2$  poreuses, c'est-à-dire dans lesquelles on a emprisonné de l'air.

Malheureusement, outre des techniques de fabrication complexes,

35

les couches ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques non

satisfaisantes et dégradées par rapport à une couche mince de silice classique.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des couches minces de silice dopée au fluor dans d'autres domaines techniques, en particulier dans le domaine de la microélectronique. Dans ce cas, c'est la diminution de la constante diélectrique statique qui est recherchée.

Les couches obtenues le sont par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur des pastilles de silicium.

Un des problèmes associés à l'utilisation de telles couches de silice dopée au fluor est la dégradation de leurs propriétés dans le temps.

La demande de brevet EP-0.975.017 décrit des semi-conducteurs comportant des couches mixtes  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{F}_y$  revêtues d'une couche d'oxynitride de silicium  $\text{SiON}$ , ayant pour but d'empêcher la diffusion du fluor hors de ces couches mixtes.

Cette demande de brevet mentionne en particulier que le dépôt d'une simple couche de  $\text{SiO}_2$  sur des couches mixtes  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{F}_y$ , ne permet pas d'empêcher la diffusion du fluor hors de ladite couche mixte, cette diffusion pouvant avoir lieu dans la couche de silice jusqu'à une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres.

Bien évidemment, les propriétés de la couche de silice dopée au fluor s'en trouvent modifiées et des problèmes d'adhérence à l'interface des deux couches peuvent survenir.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , stabilisée, en particulier qui présente un indice de réfraction bas, stable au cours du temps et ayant des propriétés mécaniques au moins comparables aux couches de l'art antérieur.

L'invention a encore pour objet une couche de silice dopée au fluor stabilisée, en particulier telle que définie ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet un revêtement antireflets multicouches ayant au moins une couche de bas indice de réfraction constituée par une couche de silice dopée au fluor, stabilisée.

L'invention a enfin pour objet une lentille optique pourvue d'un revêtement antireflets tel que défini ci-dessus.

Selon l'invention l'obtention d'une couche mince de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  stabilisée, consiste à revêtir la couche mince de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  d'une couche protectrice de silice et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur, sous assistance ionique ou par pulvérisation cathodique d'une  
5 couche d'un métal ou de silicium suivie d'une étape d'oxydation de la couche de métal ou de silicium.

Par assistance ionique on entend le bombardement de la couche de silice  $\text{SiO}_2$  et/ou d'oxyde métallique, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs formé à partir d'un gaz rare, d'oxygène, ou encore  
10 d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.

Des exemples d'oxydes métalliques utilisables dans le cadre de la présente invention comme matériau pour la couche protectrice sont :

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alumine),  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , oxyde indium-étain,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  
15  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

La couche protectrice préférée dans le cadre de l'invention est une couche de silice et/ou d'alumine, préférentiellement de silice  $\text{SiO}_2$ .

D'une manière générale, il est recommandé de déposer une faible  
20 épaisseur de couche protectrice ainsi qu'un matériau d'indice de réfraction relativement faible, assez proche de l'indice de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ .

Avantageusement, la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.

25 Si l'on utilise de très faibles épaisseurs pour la couche protectrice, il est possible d'utiliser une couche protectrice d'indice plus élevé.

Plus précisément, si la couche protectrice présente une épaisseur supérieure à 15 nm, l'indice du matériau constituant la couche protectrice est préférentiellement inférieure à 1,65.

30 Si la couche protectrice possède une épaisseur de 10 à 15 nm, il est possible d'utiliser comme matériau constituant la couche protectrice un matériau dont l'indice peut atteindre 2.

Cependant, et d'une manière générale, on préfère utiliser comme matériau constituant la couche protectrice, un matériau d'indice inférieur

ou égal à 1,65, plus spécialement d'indice inférieur ou égal à 1,6 et mieux encore d'indice inférieur ou égal à 1,55.

Dans un mode de réalisation optimal de l'invention, l'indice du matériau constituant la couche protectrice est inférieur ou égal à 1,50.

5 Les indices mentionnés ci-dessus sont les indices de réfraction à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C.

Il est tout à fait remarquable de constater qu'il est possible d'obtenir une excellente protection de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  par des dépôts de silice et/ou d'oxyde métallique d'épaisseurs très faibles, généralement  
10 moins de 40 nm, et typiquement de l'ordre de 10 nm ou moins.

Du fait de la très faible épaisseur de la couche protectrice, celle-ci ne nuit pas aux propriétés optiques de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  et il est donc possible d'utiliser pleinement le faible indice de réfraction de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  pour obtenir des empilements antireflets dont les performances  
15 sont améliorées par rapport à ceux de l'art antérieur.

Les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont de préférences l'argon, le xénon et l'oxygène, mieux l'argon et le xénon.

La couche d'oxyfluorure de silicium  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  peut être obtenue par tout procédé connu.

20 Un procédé est décrit dans l'article « Characteristics of  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition (Caractéristiques des films minces  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  préparés par dépôt assisté par faisceau d'ions) », F.J. Lee and C.K. Hwangbo décrit en particulier le dépôt de minces films de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  d'épaisseur environ 600 nm sur des substrats de  
25 verre et de silicium. La pression du vide de base est de  $1,2 \times 10^{-4}$  Pa et la température du substrat est d'environ 150°C. Le silicium est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons en présence d'oxygène dans la chambre et le dépôt d'oxyde de silicium est bombardé pendant sa formation par un faisceau d'ions polyfluorocarbonés formé au moyen  
30 d'un canon à ions à partir de gaz  $\text{CF}_4$ .

On peut également utiliser un procédé de dépôt avec co-assistance ionique. Ce procédé consiste à évaporer du silicium et/ou de l'oxyde de silicium et à déposer le silicium et/ou l'oxyde de silicium évaporé sur une surface d'un substrat pour former une couche d'oxyde  
35 de silicium, à bombarder, lors de sa formation, la couche d'oxyde de

silicium par un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de tels composés et à également bombarder la couche d'oxyde de silicium, lors de sa formation, avec un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

Pour former la couche d'oxyde de silicium, on peut utiliser un oxyde de silicium de formule  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou un mélange  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ . De préférence, on utilise  $\text{SiO}_2$ . Lorsqu'on utilise  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$  ou un mélange  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  il est nécessaire que le milieu ambiant renferme de l'oxygène  $\text{O}_2$ .

Le composé polyfluorocarboné peut être un composé perfluorocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence linéaire ou cyclique.

Parmi les composés perfluorocarbonés linéaires, on peut citer  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  et  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  ; parmi les composés perfluorocarbonés cycliques, on peut citer  $\text{C}_3\text{F}_6$  et  $\text{C}_4\text{F}_8$  : le composé perfluorocarboné linéaire préféré est  $\text{CF}_4$  et le composé cyclique  $\text{C}_4\text{F}_8$ .

On peut également utiliser un mélange des composés perfluorocarbonés.

Le composé polyfluorocarboné peut être également un hydrogénofluorocarbure, choisi de préférence parmi  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ . L'hydrogénofluorocarbure peut être lui aussi linéaire, ramifié ou cyclique.

Bien entendu, on peut utiliser un mélange de composés perfluorocarbonés et d'hydrogénofluorocarbures.

Le gaz rare est préférentiellement choisi parmi le xénon, le krypton et leurs mélanges. Le gaz rare préféré est le xénon. Le cas échéant, on peut utiliser de l'oxygène pour effectuer la co-assistance.

Lors du dépôt de la couche de silice dopée au fluor, le substrat est généralement à une température inférieure à  $150^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure ou égale à  $120^\circ\text{C}$  et mieux encore de  $30^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

Préférentiellement, la température du substrat varie de  $50$  à  $90^\circ\text{C}$ .

Le dépôt de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est mis en oeuvre dans une chambre vide à une pression de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  Pa. Eventuellement, du gaz

oxygène peut être introduit dans la chambre à vide lors du dépôt de la couche.

Le dépôt de la couche d'oxyfluorure de silicium peut encore se faire par pulvérisation cathodique d'une couche de silicium suivie d'une oxydation en présence d'un gaz fluoré de la couche de silicium, par exemple au moyen d'un plasma d'oxygène en présence d'un gaz fluoré tel que  $\text{CF}_4$ .

Le procédé de dépôt en phase vapeur est préféré par rapport à la pulvérisation cathodique.

Les couches d'oxyde de silicium dopé au fluor ont en général une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 160 nm, et mieux encore de 30 à 100 nm.

Les couches d'oxyde de silicium dopé au fluor obtenues ont un indice de réfraction  $n$  généralement allant de 1,38 à 1,44 (pour un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 632,8$  nm à 25°C).

De préférence, le dépôt de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  se fait sans co-assistance ionique.

Les couches déposées sous assistance ionique avec des gaz rares ou l'oxygène présentent généralement en leur sein des contraintes importantes qui peuvent être préjudiciables à leurs propriétés mécaniques, et lorsque celles-ci font parties d'un empilement, aux propriétés globales de celui-ci.

Toutefois, dans le cas présent, les épaisseurs très faibles de la couche protectrice minimisent cet effet et il a été constaté que les empilements antireflets comprenant la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  stabilisée par la couche protectrice présentent des propriétés mécaniques tout à fait acceptables et comparables aux antireflets classiques.

L'invention concerne donc également des revêtements antireflets multicouches comprenant au moins une couche mince  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  stabilisée selon l'invention.

Les antireflets classiques sont constitués d'un empilement monocouche de bas indice de réfraction (BI) ou multicouches ; par exemple bicouche haut indice (HI) / bas indice (BI), tricouche (BI/HI/BI), tétracouche (HI/BI/HI/BI) dont les indices et les épaisseurs sont choisies

de façon appropriée, pour obtenir l'effet antireflets, comme cela est bien connu de l'homme de l'art.

Usuellement les couches bas indice sont à base de silice  $\text{SiO}_2$ .

Le matériau à haut indice de réfraction (HI) utilisé est un matériau  
5 dont l'indice de réfraction est supérieur ou égal à 1,55, préférentiellement supérieur ou égal à 1,60 et mieux encore supérieur ou égal à 1,65.

Le matériau à bas indice de réfraction (BI) utilisé a préférentiellement un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,52, de préférence inférieur ou égal à 1,50.

10 D'une manière générale, les indices de réfraction auxquels il est fait également référence sont les indices à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C, sauf mention contraire.

Les différentes couches de l'empilement anti-reflets peuvent être également réalisées par pulvérisation cathodique d'un métal ou de  
15 silicium suivie d'une oxydation du métal ou du silicium. L'utilisation de la pulvérisation cathodique permet avec un même dispositif de réaliser l'ensemble de couches de l'empilement et également de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  et la couche protectrice de  $\text{SiO}_2$  ou oxyde métallique en simplement changeant le métal pulvérisé et en introduisant un gaz  
20 précurseur de fluor dans l'oxygène lors de l'étape d'oxydation lorsque cela est nécessaire.

Les procédés et dispositifs pour la réalisation de couches d'oxydes métalliques et de dioxyde de silicium par pulvérisation cathodique sont bien connus. On peut citer le procédé commercial  
25 Metamode® de la société OCLI et l'appareil de pulvérisation Applied Vision RFX10.

Selon l'invention, on utilise comme couche bas indice la bicouche  $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$  et/ou oxyde métallique stabilisée.

Dans le cas de revêtement multicouches comportant deux  
30 couches bas indice ou plus, au moins une des couches bas indice est constituée par la bicouche  $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$  et/ou oxyde métallique selon l'invention. De préférence la bicouche  $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$  et/ou oxyde métallique selon l'invention est utilisée pour les couches bas indice en position supérieure dans l'empilement, c'est-à-dire les plus proches de



l'air, car c'est dans ce cas que les améliorations antireflets sont les plus notables.

Dans le cas de revêtement antireflets comportant 4 couches HI/BI/HI/BI depuis la surface du substrat, les épaisseurs desdites  
5 couches varient de préférence dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du substrat :

HI : de 10 à 40 nm

BI : de 10 à 55 nm, préférentiellement de 10 à 45 nm

10 HI : de 30 à 155 nm, préférentiellement de 40 à 150 nm, et mieux de 120 à 150 nm

BI (couche SiOxFy) : de 70 à 110 nm

Couche protectrice : de 2 à 50 nm.

Les revêtements antireflets selon l'invention peuvent également comporter 6 couches, dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du  
15 substrat : HI/BI/HI/BI/HI/BI.

Dans ce cas, les épaisseurs desdites couches varient de préférence dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du substrat :

HI : de 10 à 30 nm

BI : de 10 à 55 nm, préférentiellement de 10 à 45 nm

20 HI : de 10 à 160 nm

BI : de 10 à 45 nm

HI : de 35 à 170 nm

BI : de 70 à 95 nm

couche protectrice : de 2 à 40 nm.

25 Les revêtements antireflets selon l'invention permettent d'obtenir des coefficients de réflexion  $R_m$  (moyenne de la réflexion entre 400 et 700 nm) plus faibles que les revêtements de l'art antérieur, à empilement comparable.

Les revêtements antireflets selon l'invention présentent  
30 généralement un  $R_m$  inférieur à 0,6%, de préférence inférieur à 0,5%, et mieux inférieur ou égal à 0,4% (par face de substrat revêtu dudit revêtement anti-reflets).

Il est possible d'obtenir des revêtements anti-reflets dont le  $R_m$  est inférieur à 0,3%.

Les définitions des coefficients de réflexion ( $p$ ) à une longueur d'onde donnée et  $R_m$  (moyenne de la réflexion entre 400 et 700 nm) sont connus de l'homme de l'art et sont mentionnés dans le document de norme ISO/WD 8980-4 (spécification et méthode de tests des revêtements anti-reflets).

La bicouche  $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$  et/ou oxyde métallique selon l'invention, ainsi que les revêtements antireflets comportant une telle bicouche, peuvent être déposés sur tout substrat approprié tels des substrats en silicium, verre minéral, verre organique, par exemple des lentilles en verre organique, ces substrats pouvant éventuellement être revêtus par des films antiabrasion, antichoc ou autres classiquement utilisés.

Bien évidemment, les revêtements antireflets selon l'invention peuvent comporter des revêtements permettant de modifier leurs propriétés de surface, tels que des revêtements antisalissures, hydrophobes. Il s'agit généralement de matériaux de type fluorosilane, de quelques nanomètres d'épaisseur.

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

Figure 1, une vue schématique d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention ;

Figure 2, une vue schématique de dessus du dispositif de la Figure 1.

Figure 3, un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde après dépôt de revêtements antireflets selon l'invention et du commerce ;

Figure 4, un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un revêtement antireflets selon l'invention et son évolution au cours du temps.

Figure 5, un schéma de principe du procédé Métamode® appliqué au dépôt d'une couche d'oxyde métallique ; et

Figure 6, une vue de dessus de l'appareil de pulvérisation Applied Vision pour la mise en oeuvre du procédé Métamode®.

Le dispositif de dépôt assisté par faisceau d'ions de films minces des figures 1 et 2 est un dispositif classique. Ce dispositif comprend une chambre à vide 1 dont une première extrémité 2 est réunie à une ou

plusieurs pompes à vide et l'autre extrémité opposée comporte une porte 3. Un piège froid 4 peut être disposé dans la chambre à proximité de l'extrémité 2 reliée aux pompes à vide. A l'intérieur de la chambre 1, se trouve un canon à électrons 5 comportant un creuset 6 destiné à contenir la silice à vaporiser. Les substrats à revêtir A sont disposés sur un support à proximité d'une microbalance à quartz 9. Une alimentation en gaz oxygène de la chambre 10 peut éventuellement être prévue. La pression dans la chambre peut être mesurée au moyen d'une jauge de pression à cathode chaude 8. La conduite d'alimentation 11 du canon à ions 7 est reliée à trois dispositifs de commande d'alimentation en gaz permettant d'alimenter simultanément ou indépendamment le canon à ions avec les gaz de nature et débits voulus.

Dans le cas présent, la chambre à vide est une chambre Leybold Heraeus capable d'atteindre un vide de base de  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa, le canon à ions est un canon MARK II Commonwealth, et le canon à électrons est un canon Leybold ESV.

Pour les dispositifs de commande de l'alimentation en gaz du canon à ions, on utilise un dispositif de commande de débit massique BROOKS pour le gaz argon, lui-même commandé par le dispositif de commande MARK II. Pour l'alimentation en xénon et en composé polyfluorocarboné, on utilise des dispositifs de commande des débits massiques tels que le dispositif de commande multigaz MKS 647 B dans lequel la nature et le débit des gaz peuvent être programmés.

Le même dispositif peut être également utilisé pour un dépôt de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  sans co-assistance ionique.

Le dépôt sur les substrats de la couche de silice dopée au fluor, stabilisée, selon l'invention peut être mis en oeuvre de la façon suivante :

La chambre 1 est mise sous un vide de  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa (mesuré avec la jauge à cathode chaude 8). Le canon à ions 7 est amorcé avec du gaz Ar, puis on introduit du gaz  $\text{CF}_4$  (et éventuellement un gaz rare tel que Xe) au débit choisi, et le flux de Ar est interrompu (ou réglé au débit choisi). Les grains de silice ( $\text{SiO}_2$ ) disposés dans le creuset 6 sont préchauffés par le canon à faisceau d'électrons 5. Lorsque du gaz oxygène est utilisé dans la chambre 1, il est introduit avec un débit réglé. A la fois, le canon à faisceau d'électrons 5 et le canon à ions 7 sont

équipés d'un obturateur, et les deux obturateurs du canon à faisceau d'électrons et du canon à ions sont ouverts simultanément. L'épaisseur du dépôt est réglée par la microbalance à quartz 9 à proximité des substrats échantillons. lorsque l'épaisseur voulue de la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, l'émission du canon à faisceau d'électrons 5 est réduite, on introduit du gaz Ar ou Xe (ou  $\text{O}_2$ ) au débit choisi dans le canon à ions 7, puis on arrête le flux de  $\text{CF}_4$ . Quand la tension d'anode et le courant d'anode du canon à ions 7 se sont stabilisés, les deux obturateurs sont ouverts, et on dépose ainsi une couche de  $\text{SiO}_2$ , avec assistance ionique ( $\text{SiO}_2$  IAD). Quand l'épaisseur voulue de la couche  $\text{SiO}_2$  IAD est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons 5 et à ions 7 sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre 1 rompu.

Si on utilise un mélange Ar/ $\text{CF}_4$  ou Xe/ $\text{CF}_4$  ou  $\text{O}_2$ / $\text{CF}_4$  pour le dépôt de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  : lorsque l'épaisseur voulue de la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est obtenue, on arrête le flux de  $\text{CF}_4$ , et on règle le débit choisi de Ar ou Xe ou  $\text{O}_2$ . De cette manière, on dépose une couche de  $\text{SiO}_2$  IAD. Quand l'épaisseur voulue de la couche  $\text{SiO}_2$  IAD est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons et à ions sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre rompu.

Bien évidemment, pour le dépôt de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  on peut ne pas utiliser de co-assistance ionique. Dans ce cas on n'introduira pas de gaz rare dans le canon à ions 7.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

En procédant comme décrit précédemment, on a revêtu des échantillons plans de silicium avec des couches de silice dopée au fluor.

La vitesse de dépôt était constante et de 0,8 nm/s.

#### Exemple comparatif A

Dans cet exemple comparatif, aucune couche protectrice n'est déposée. Les conditions de dépôt et l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  sont indiquées dans le tableau ci-après.

Condition de dépôt couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$

Référence	Epaisseur SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> [nm]	Débit CF <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
Comparatif A	230	3	0,7	100

Exemple 1 à 6CF<sub>4</sub>:(CF<sub>4</sub>, Ar, Xe dans Mark II, O<sub>2</sub> dans l'enceinte)5 Conditions de dépôt de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>

Conditions

de dépôt de la couche protectrice

N°	Epaisseur SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> [nm]	Débit CF <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> /min]	Débit gaz [cm <sup>3</sup> /min]	Débit O <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]		Epaisseur couche barrière [nm]	Débit gaz [cm <sup>3</sup> /min]	Cou- rant d'ano- de [A]	Ten- sion d'ano- de [V]
1	185	2,5		4	0,4	100		95	1,8	0,6	100
2	185	2,5			0,4	100		45	1,5	0,6	100
3	195	2,5	1,7*	4	1,9	100		10	1,7	0,6	100
4	190	3			0,7	120		45	1,8	0,6	100
5	190	2	7*		2,8	100		45	6*	1	100

\*Xe, \*Ar

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>:(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et Xe dans Mark II)

N°	Epaisseur SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> [nm]	Débit C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> [cm <sup>3</sup> /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]		Epaisseur couche barrière [nm]	Débit Xe [cm <sup>3</sup> /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
6	210	3	0,7	100		45	0,6	0,6	100

10

On a déterminé l'indice de réfraction à 25°C des couches SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> obtenues pour  $\lambda = 632$  nm, à partir des spectres ellipsométriques ;

On a déterminé également la présence ou l'absence d'eau dans la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, par la présence ou non d'un pic entre 3400 et 3600 cm<sup>-1</sup> dans les spectres infrarouges de cette couche.

15

Les résultats sont mentionnés dans le tableau ci-après :

	Comparatif A		1		2		3		4		5		6	
Temps après dépôt	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau	n (SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )@ 632 nm	Pré sence d'eau
10 min	1,396	non												
1 heure	1,400			non		non		non		non		non	1,434	non
2 heures	1,403		1,411	non	1,417	non	1,421	non	1,385	non	1,404	non		
3 jours	1,440	oui	1,412	non	1,415	non	1,422	non	1,384	non	1,400	non		
1 mois	1,458	oui			1,418	non	1,421	non	1,383	non	1,394	non		
3 1/2 mois													1,432	non
6 mois			1,404		1,416	non	1,424	non			1,400	non		
8 mois									1,388	non				

- 5 Pour la couche de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> non protégée, l'indice augmente de 1,40 à 1,46 (indice de SiO<sub>2</sub>) sur 1 mois, alors que pour les couches protégées selon l'invention l'indice ne change pas pendant au moins plusieurs mois.

#### Exemple 7

- 10 L'exemple 7 est un exemple de revêtement antireflets qu'il est possible de réaliser avec les couches de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> de l'invention.

- Le substrat sur lequel a été réalisé ce revêtement antireflets est un substrat Orma® (matériau à base de diallyle carbonate de diéthylène glycol) revêtu d'un vernis antiabrasion du type hydrolysate d'époxy silane. Le vernis antiabrasion utilisé a été obtenu en faisant tomber goutte à goutte 80,5 partie de HCl 0,1N dans une solution contenant 224 partie de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et 120 parties de diméthyl-diéthoxysilane. La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve.

On ajoute une petite quantité d'agent tensioactif.

Le substrat revêtu du vernis est soumis à une précuisson de 15 minutes à 60°C puis est passé à l'étuve à 100°C pendant 3 heures.

Le revêtement de l'exemple 7 est constitué d'un empilement de couches, en partant de la couche supérieure jusqu'à la couche inférieure en contact avec le substrat, qui comprend :

- une couche  $\text{SiO}_2$  IAD d'épaisseur 10 nm ;
- une couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  d'épaisseur 92 nm ( $n=1,42$ ) ;
- une couche  $\text{ZrO}_2$  d'épaisseur 42 nm ;
- une couche  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 41 nm, et
- une couche  $\text{ZrO}_2$  d'épaisseur 25 nm.

Ce revêtement a un  $R_m$  de 0,5 et un  $R_v$  (tel que défini dans ISO WD 8930-4 cité précédemment) de 0,4.

Les couches de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  et de  $\text{SiO}_2$  IAD (couche barrière) ont été réalisées comme décrit précédemment avec les conditions opératoires suivantes.

Condition de dépôt de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  Condition de dépôt de la couche protectrice

Exemple	Epaisseur $\text{SiO}_x\text{F}_y$ [nm]	Débit $\text{CF}_4$ [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ]	Débit Ar [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ]	Débit $\text{O}_2$ [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]	Epaisseur couche barrière [nm]	Débit Ar [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
7	92	2,0	6		2,2	100	10	6	1	100

Les autres couches de l'empilement sont déposées en phase vapeur, dans des conditions classiques pour l'homme de l'art.

Sur l'empilement antireflets de l'exemple 7 on a pratiqué un test « nx10 coups ». le nombre de cycles que peut supporter l'empilement est de 12, au minimum.

La figure 4 est un graphe du coefficient de réflexion de la surface du substrat en fonction de la longueur d'onde, après dépôt du revêtement de l'exemple 7 et d'un revêtement antireflets CRIZAL® du commerce formé sur un substrat identique.

La figure 5 est un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde du revêtement de l'exemple 7, après dépôt, 20 jours après le dépôt et 3 mois après le dépôt.

Sur ces figures, la courbe en trait continu représente le coefficient  
5 de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un revêtement analogue à celui de l'exemple 7, mais obtenu par modélisation selon des techniques classiques connues de l'homme de l'art.

On voit que le revêtement antireflets selon l'invention présente une excellente stabilité dans le temps, comparable à celle des  
10 revêtements classiques.

Descriptifs des méthodes de mesure et tests :

Test nx10 coups

Le test nx10 coups est décrit dans la demande de brevet  
WO/9949097.

15 Succinctement, un tissu est appliqué à la surface du verre traité antireflets et on vient appuyer une gomme sur le tissu. La gomme et le substrat sont ensuite déplacés l'un par rapport à l'autre dans un mouvement de va-et-vient. un cycle représente 10 mouvements de va-et-vient.

20 Le résultat représente le nombre de cycle que peut supporter un verre traité antireflets avant qu'apparaisse un défaut.

Méthode de mesure de l'indice de réfraction :

D'une manière générale, l'indice de réfraction est mesuré par ellipsométrie sur des disques plans de silicium.

25 Pour la couche de l'exemple comparatif A, on a utilisé un ellipsomètre SENTECH SE 400, qui est calibré par la société SENTECH.

Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde de 632,8 nm à un angle d'incidence de 70°. L'indice de réfraction et l'épaisseur sont calculés à partir de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  par une méthode de  
30 Newton en deux dimensions, en utilisant le modèle suivant :



SiOF (n,t)
SiO <sub>2</sub> natif (2 nm, n=1,457)
Si (n=3,881, k=0,020)

Pour les couches de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> + couche protectrice (barrière), on utilise un ellipsomètre à angle variable SOPRA GESP 5 VASE. l'appareil est calibré selon la procédure conseillée par SOPRA. On mesure les spectres tan  $\Psi$  et cos  $\Delta$  entre 300 et 850 nm, pour 3 angles d'incidence, 65°, 70° et 75°. Avec la méthode de régression selon Levenberg-Marquardt on fait une adaptation globale sur 3 spectres en utilisant le modèle suivant :

SiO <sub>2</sub> (t <sub>1</sub> , a <sub>1</sub> )
SiOF (t <sub>2</sub> , A <sub>2</sub> )
SiO <sub>2</sub> natif
Si

10

La courbe de dispersion pour Si et pour SiO<sub>2</sub> (natif) provient des fichiers fournis par SOPRA. Pour SiOF et SiO<sub>2</sub> barrière, on suppose que la courbe de dispersion suit une loi de Cauchy ( $n=A+B\lambda^2=C/\lambda^4$ ,  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$ ), avec  $B=0.003$ , et  $C=0$ .

#### 15 Caractéristique des disques plans

Si {100}, 500  $\mu\text{m}$  épaisseur, dopé p (B), résistivité  $> 100 \Omega\text{cm}$ , poli, deux faces ; (pour les mesures IR) on découpe 6 échantillons dans une pastille de 50 mm  $\varnothing$ ; --> qqs ( $\sim 3$ )  $\text{cm}^2$  par échantillon.

Les exemples qui suivent décrivent des empilements anti-reflets réalisables comportant une couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> stabilisée par la couche protectrice (en couche barrière) selon l'invention ainsi que leurs performances optiques.

Les performances optiques (coefficients de réflexion) sont déterminés par le logiciel commercial FILM STAR DESIGN de FTG Software Associates – Princetown New Jersey et sont données ci-après.

25

Les performances optiques de ces empilements peuvent être également déterminées sans l'apport du logiciel ci-dessus, par simple calcul, en suivant les principes de base de l'optique des couches minces, connus de l'homme du métier et plus particulièrement exposés dans l'ouvrage « Thin film optical filters » Adam Higer Ltd – Bristol 1969 H.A. Mc Loed – Professor of Optical Sciences – University of Arizona – Tuckson.

Dans les exemples et tableaux qui suivent, les épaisseurs des couches sont, sauf indication contraire, mentionnées en nanomètres (nm).

De même, sauf indication contraire, les indices de réfraction sont les indices à 550 nm, 25°C.

Les matériaux utilisés dans les exemples sont :

15

Désignation du matériau	Nature du matériau	Indice de réfraction
O	SiOxFy	1,423
N	SiOxFy	1,388
Q	SiO <sub>2</sub>	1,473
Z	ZrO <sub>2</sub>	1,997
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,646

#### Exemples 8 à 10

Les exemples 8 à 10 illustrent trois empilements anti-reflets selon l'invention, déposés sur un verre ORMA<sup>®</sup>, à base de CR39<sup>®</sup>.

On utilise successivement comme couche protectrice une couche de silice, une couche d'alumine, une couche d'oxyde de zirconium, chacune de 10 nm d'épaisseur.

Les empilements sont décrits en partant de la couche inférieure, en contact avec le substrat jusqu'à la couche supérieure (BI – couche protectrice).

	Exemple 8		Exemple 9		Exemple 10	
Nature Couche	Matériau	Epaisseur	Matériau	Epaisseur	Matériau	Epaisseur
HI	Z	13	Z	13	Z	33
BI	Q	38	Q	38	Q	21
HI	Z	135	Z	135	Z	67
BI	N	82	N	76	N	68
Couche protectrice	Q	10	A	10	Z	10
Rm (%) empilement	0,21		0,26		0,53	

Le tableau ci-dessus illustre le fait qu'il est souhaitable d'utiliser  
 5 une couche protectrice d'indice relativement faible, en particulier à base  
 de SiO<sub>2</sub> pour obtenir les valeurs de Rm les plus faibles.

On voit cependant qu'il est possible d'obtenir de faibles valeurs de  
 Rm (inférieures à 0,6%), même en utilisant une couche barrière d'indice  
 élevé, dans la mesure où l'épaisseur de cette couche est faible (10 nm).

10 Exemples 11 à 17

Ces exemples décrivent des revêtements ou empilements anti-  
 reflets contenant 4 couches et une couche protectrice, dernière couche  
 du dépôt.

		Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17
Nature couche	Matériau	Epaisseurs (couche) (nm)						
HI	Z	40	10	13	14	19	25	26
BI	Q	16	31	45	25	38	39	10
HI	Z	64	126	137	117	150	40	94
BI	O	84	76	82	70	84	94	78
Couche protectri ce	Q	10	10	10	10	10	10	10
Rm (%)		0,5	0,4	0,42	0,49	0,47	0,47	0,45

**Exemples 18 à 24**

Les exemples 18 à 24 illustrent les empilements anti-reflets du même type que ceux décrits dans les exemples 11 à 17, mais en utilisant comme couche bas indice, dernière couche déposée une couche de SiOxNy d'indice plus faible (couche N).

		Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24
Nature couche	Matériau	Epaisseurs (couches) (nm)						
HI	Z	40	10	10	20	12	19	26
BI	Q	18	20	55	37	29	50	10
HI	Z	59	127	136	155	123	30	95
BI	N	86	82	83	85	70	100	78
Couche protectrice	Q	10	10	10	10	10	10	10
Rm (%)		0,43	0,38	0,46	0,47	0,44	0,44	0,40

**Exemples 25 à 28**

Dans les exemples 25 à 28, on fait varier l'épaisseur de la couche barrière.

		Ex. 25	Ex. 26	Ex. 27	Ex. 28
Nature Couche	Matériau	Epaisseurs (couches) (nm)			
HI	Z	13	13	13	13
BI	Q	38	38	38	37
HI	Z	134	135	135	135
BI	N	92	82	63	41
Couche protectrice	Q	2	10	25	45
Rm (%)		0,2	0,21	0,27	0,44

Exemples 29 à 31

Les exemples 29 à 31 décrivent des empilements anti-reflets comprenant 6 couches et une couche protectrice, dernière couche du dépôt.

5

		Ex. 29	Ex. 30	Ex. 31
Nature couche	Matériau	Epaisseurs (couches) (nm)		
HI	Z	16	10	10
BI	Q	33	66	10
HI	Z	157	23	10
BI	Q	17	41	11
HI	Z	150	139	109
BI	O	81	79	78
Couche protectrice	Q	10	10	10
Rm (%)		0,29	0,40	0,39

Comme indiqué précédemment, un autre mode de dépôt de la couche protectrice d'oxyde métallique ou d'oxyde de silicium ou encore de la couche SiOxHy est un dépôt par pulvérisation cathodique ou « sputtering » suivi d'une étape d'oxydation ou d'oxydation en présence d'un gaz fluoré.

10

Préférentiellement, on effectue le dépôt de la couche d'oxyde métallique ou de silicium en effectuant successivement :

1) un dépôt d'une fine couche métallique ou de silicium par pulvérisation cathodique, et

15

2) une oxydation de la fine couche obtenue par de l'oxygène, préférentiellement sous forme de plasma réactif,

et en répétant ces opérations autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur souhaitée de couche protectrice.

20

De préférence, les étapes 1) de dépôt et 2) d'oxydation sont effectuées dans deux zones de traitement localement distinctes.

La technique de pulvérisation de la fine couche métallique ou de silicium [étape 1)] est généralement une décharge en régime continu (dc sputtering) et s'effectue sous vide.

Selon cette technique, la cible, ou cathode, composée du matériau (métal ou silicium) à déposer est alimentée par un générateur à courant continu de plusieurs kV. Le substrat à revêtir est disposé sur une anode, face à la cible refroidie par circulation d'eau. Après avoir établi le vide, on y introduit un gaz (le plus souvent de l'Argon) et on applique une tension négative sur la cible pour amorcer le plasma. Les ions positifs présents dans le plasma, accélérés vers la cible, projettent les atomes de la cible. L'impact des ions provoque aussi l'éjection de quelques électrons appelés électrons secondaires qui sont accélérés et rentrent en collision avec les atomes du gaz, ce qui permet d'entretenir le plasma. Les atomes de la cible une fois éjectés vont se déposer sur le substrat et ainsi créer une couche mince.

D'autres techniques de pulvérisation cathodique plus élaborées sont préférées pour la mise en œuvre de l'invention.

Ainsi, préférentiellement, on utilise une anode alimentée séparément et sans contact avec le substrat.

Préférentiellement encore, on utilise une cathode magnétron. Ces cathodes sont des cathodes de type diode dans lesquelles un champ magnétique constitue un piège à électrons. Les courants électroniques se déplacent dans une direction qui est à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique selon des trajectoires qui sont cycloïdales. Ils acquièrent donc une énergie plus grande, et surtout parcourent des distances beaucoup plus grandes que dans la technique de diode continue. Les collisions ionisantes seront donc plus nombreuses, donc les densités de courant ionique sur la cible également plus importantes.

Les magnétrons sont plus particulièrement décrits dans l'ouvrage « Handbook of deposition technologies for films and coatings » Science, Technology and Applications, Rointan F. Bunshah 2<sup>nd</sup> Edition 1994 pp 280-292.

En ce qui concerne l'étape 2), comme indiqué précédemment, on utilise un plasma oxygène ou un mélange oxygène-gaz fluoré (par exemple CF<sub>4</sub>). Le plasma oxygène dissocie les molécules en atomes d'oxygène qui sont très réactifs. La création d'oxygène réactifs favorise l'oxydation du substrat.

Un exemple de procédé de pulvérisation cathodique préféré est le procédé Métamode™ d'OCLI, qui combine l'ensemble des caractéristiques décrites ci-dessus, et dont le schéma de principe est représenté en figure 5.

5 En se référant à la figure 5, l'obtention d'une couche d'oxyde métallique par le procédé Métamode® se fait dans deux chambres distinctes, à savoir une chambre de pulvérisation cathodique 1 où le métal de la cathode 3 est pulvérisé sur la lentille 4 disposée sur un plateau 5 placé sur un plateau tournant 6. Le dépôt de la couche  
10 métallique se fait comme décrit ci-dessus.

Une fois la couche de métal déposée, par rotation du plateau 6 on amène la lentille 4 revêtue d'une couche de métal dans la chambre d'oxydation 2. Dans cette chambre 2, on crée un plasma d'oxygène (ou d'oxygène et d'un gaz fluoré tel que  $CF_4$  si l'on veut obtenir un  
15 oxyfluorure tel que  $SiO_xF_y$ ) pour réaliser la couche d'oxyde métallique ou de silicium.

On répète le cycle de pulvérisation cathodique de métal/oxydation autant de fois que nécessaire à l'obtention de l'épaisseur voulue pour la couche finale d'oxyde métallique ou de  $SiO_2$ .

20 En variante, on peut répéter le cycle pulvérisation cathodique de métal/oxydation en changeant la nature du métal pulvérisé pour ainsi réaliser un empilement de couches d'oxydes métalliques de différentes natures, par exemple pour réaliser un empilement anti-reflets.

Le procédé Métamode® peut être mis en œuvre avec un appareil  
25 de pulvérisation tel que l'appareil Applied Vision RFX10 représenté schématiquement, en vue de dessous, à la figure 6.

Comme le montre la figure 6, l'appareil comprend deux chambres de pulvérisation cathodique 1, 2 munies chacune d'une arrivée de gaz inerte, par exemple de l'argon, et une chambre de réaction 3 (oxydation  
30 ou oxyfluoration) munie d'une arrivée de gaz (oxygène ou mélange d'oxygène et d'un gaz fluoré tel que  $CF_4$ ). Les chambres sont reliées à un système de mise sous vide (non visible sur la figure 6). Les substrats à revêtir sont posés sur des plateaux et sont amenés sur la platine tournante 4 de l'appareil par l'intermédiaire d'un sas de chargement 5.  
35 L'appareil comporte également des moyens de contrôle du vide 6, tel

qu'une jauge de Penning et des moyens de contrôle et de commande 7 des conditions de pulvérisation cathodique et d'oxydation.

Les substrats à revêtir, introduits par le sas de chargement sont amenés au moyen de la platine tournante 4 dans la chambre de pulvérisation cathodique 1 ou 2 où ils sont revêtus d'une couche de métal ou de silicium comme décrit ci-dessus. Après dépôt de la couche de métal ou de silicium, les substrats sont amenés dans la chambre de réaction 3 pour réaliser l'oxydation ou l'oxyfluoration de la couche de métal ou de silicium.

10 A la fin du traitement, les substrats revêtus sont déchargés par le sas 5.

#### Exemple 32.

On a revêtu des substrats plan de silicium par le procédé Métamode® avec :

- 1) une couche SiOF déposée par pulvérisation cathodique (sputtering)
- 2) une couche protectrice SiO<sub>2</sub> déposée également par pulvérisation cathodique.

#### Condition de dépôt de couches SiOF + SiO<sub>2</sub> barrière :

25 L'introduction du CF<sub>4</sub> se fait par la même ligne de gaz que l'oxygène

Puissance sur le magnétron avec le Silicium : 1.5 kW

Puissance plasma gun (plasma d'oxygène): 100 W

Dépôt de la couche SiOF : (durée 900 s ; => épaisseur 165 nm)

Débit Ar (pour pulvérisation de Si) : 12 sccm

30 Débit O<sub>2</sub> : 4 sccm

Débit CF<sub>4</sub> : 2 sccm

P : 3mTorr (0,4 Pa)

Dépôt de la couche barrière : (durée 90 s ; => épaisseur 15 nm)

Débit Ar (pour pulvérisation de Si) : 12 sccm

35 Débit O<sub>2</sub> : 4 sccm



Débit de  $\text{CF}_4$  : —

P : 2,6mTorr (0,35 Pa)

Entre les deux couches, de préférence, on arrête le dépôt pendant  
5 ~30 s pour assurer qu'il n'y a plus de  $\text{CF}_4$  dans le système.

Résultat : indice de réfraction de la couche SiOF : = 1,415 à  
632,8 nm, stable dans le temps.

### REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , stabilisée, caractérisé en ce qu'il comprend la formation sur une couche d'oxyfluorure de silicium  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , d'une couche protectrice de silice  $\text{SiO}_2$  et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique consistant à bombarder la couche en formation avec un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz ou par pulvérisation cathodique d'une couche de métal ou de silicium suivie d'une étape d'oxydation de la couche de métal ou de silicium déposée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont choisis parmi l'argon, le xénon et l'oxygène, de préférence l'argon et le xénon.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  a une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 100 nm.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de réfraction de la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est de 1,38 à 1,44, pour une longueur d'onde de 630 nm et à 25°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est réalisée par pulvérisation cathodique de silicium suivie d'une étape d'oxydation en présence d'un gaz fluoré tel que  $\text{CF}_4$ .

7. Couche mince, stabilisée, de silice dopée au fluor  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'une couche protectrice de silice et/ou d'un oxyde métallique obtenue par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique consistant à bombarder la couche en formation à

partir d'un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz, ou par pulvérisation cathodique d'une couche de silicium ou de métal suivie d'une étape d'oxydation de la couche de silicium ou de métal.

5           8. Couche mince selon la revendication 7, caractérisée en ce que la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.

          9. Couche mince selon les revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont choisis parmi  
10 l'argon, le xénon et l'oxygène, de préférence l'argon et le xénon.

          10. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  a une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 100 nm.

          11. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 7 à  
15 10, caractérisée en ce que l'indice de réfraction de la couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est de 1,38 à 1,44, pour une longueur d'onde de 630 nm et à 25°C.

          12. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que la couche de silice dopée au fluor est obtenue par pulvérisation cathodique d'une couche de silicium suivie d'une  
20 oxydation de la couche de silicium en présence d'un gaz fluoré tel que  $\text{CF}_4$ .

          13. Revêtement antireflets multicouches formé sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche mince stabilisée selon l'une quelconque des revendications 7 à 12.

25           14. Revêtement antireflets selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend un empilement de couches haut indice (HI) et bas indice (BI), au moins une des couches bas indice étant constituée par une couche mince selon l'une quelconque des revendications 7 à 12.

          15. Revêtement antireflets selon la revendication 14, caractérisé  
30 en ce que la couche bas indice constituée par une couche mince selon

l'une quelconque des revendications 7 à 12 est la couche supérieure de l'empilement.

16. Revêtement antireflets selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte 4 couches dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du substrat : HI/BI/HI/BI.

17. Revêtement antireflets selon la revendication 16, caractérisé en ce que les épaisseurs desdites couches varient dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du substrat :

HI : de 10 à 40 nm

BI : de 10 à 55 nm, préférentiellement de 10 à 45 nm

HI : de 30 à 155 nm, préférentiellement de 40 à 150 nm, et mieux de 120 à 150 nm

BI (couche SiOxFy) : de 70 à 110 nm

Couche protectrice : de 2 à 50 nm.

18. Revêtement antireflets selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte 6 couches, dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du substrat : HI/BI/HI/BI/HI/BI.

19. Revêtement antireflets selon la revendication 18, caractérisé en ce que les épaisseurs desdites couches varient, dans l'ordre respectif suivant, depuis la surface du substrat :

HI : de 10 à 30 nm

BI : de 10 à 55 nm, préférentiellement de 10 à 45 nm

HI : de 10 à 160 nm

BI : de 10 à 45 nm

HI : de 35 à 170 nm

BI : de 70 à 95 nm

couche protectrice : de 2 à 40 nm.

20. Revêtement antireflets selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que le substrat est un verre organique, éventuellement pourvu d'un revêtement antiabrasion et/ou d'un revêtement anti-chocs.

21. Lentille ophtalmique en verre organique, caractérisée en ce qu'elle comprend un revêtement antireflets selon l'une quelconque des revendications 13 à 20.

1/5

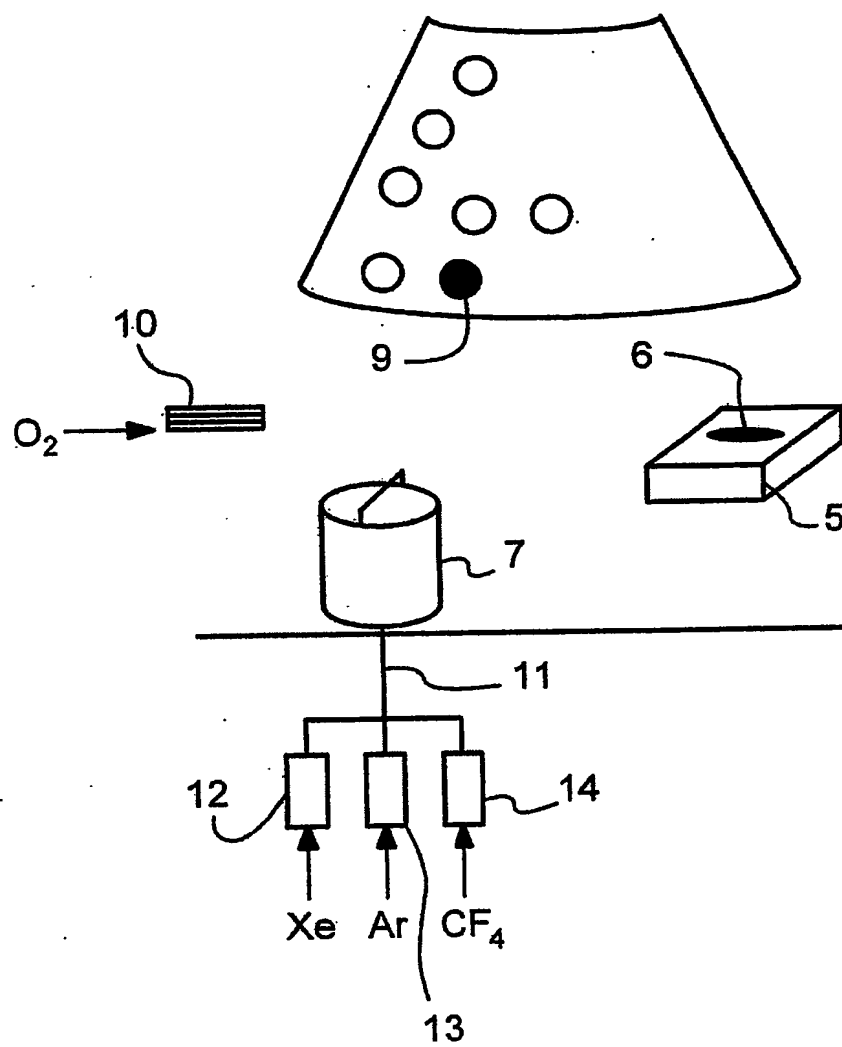


FIGURE 1

2/5

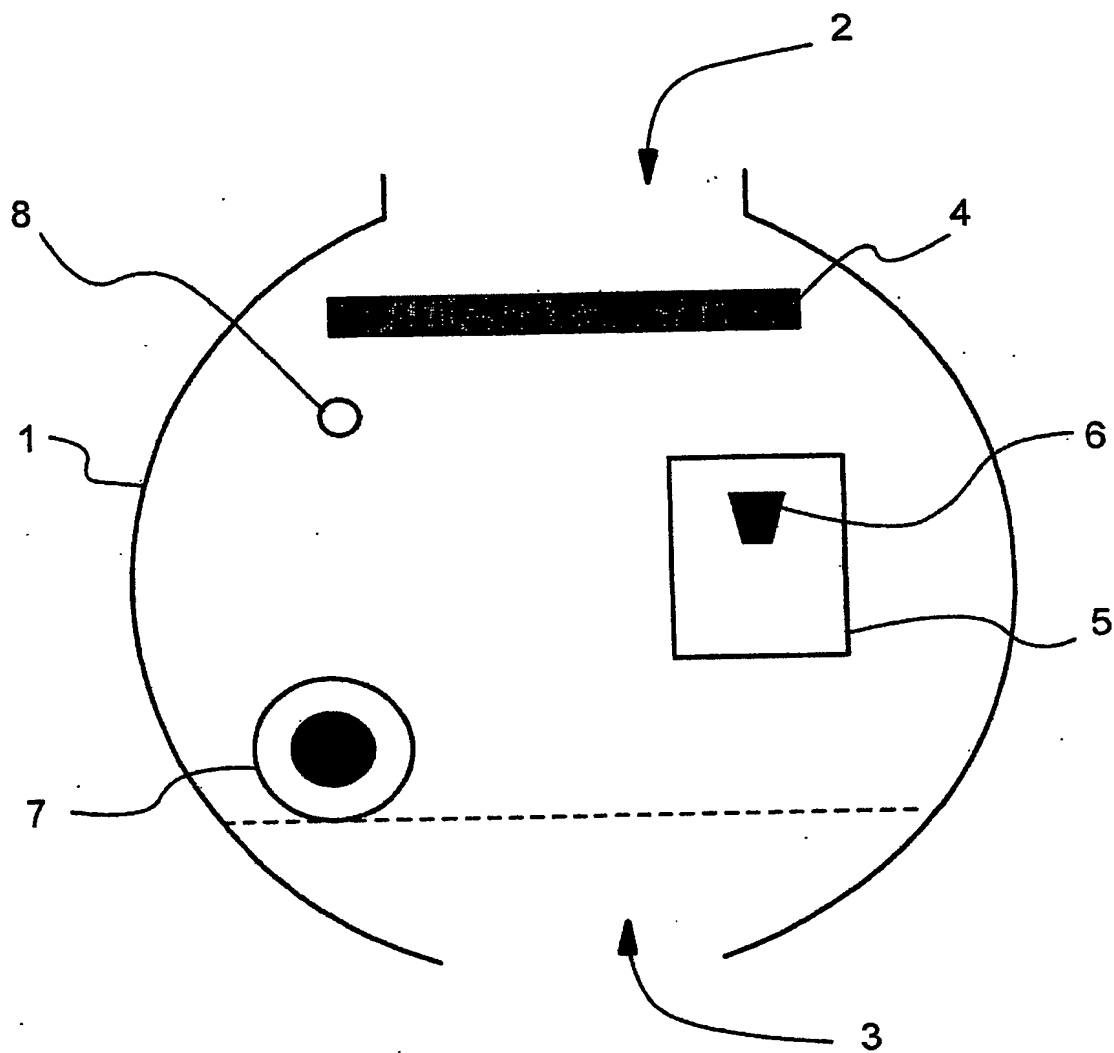


FIGURE 2

3/5

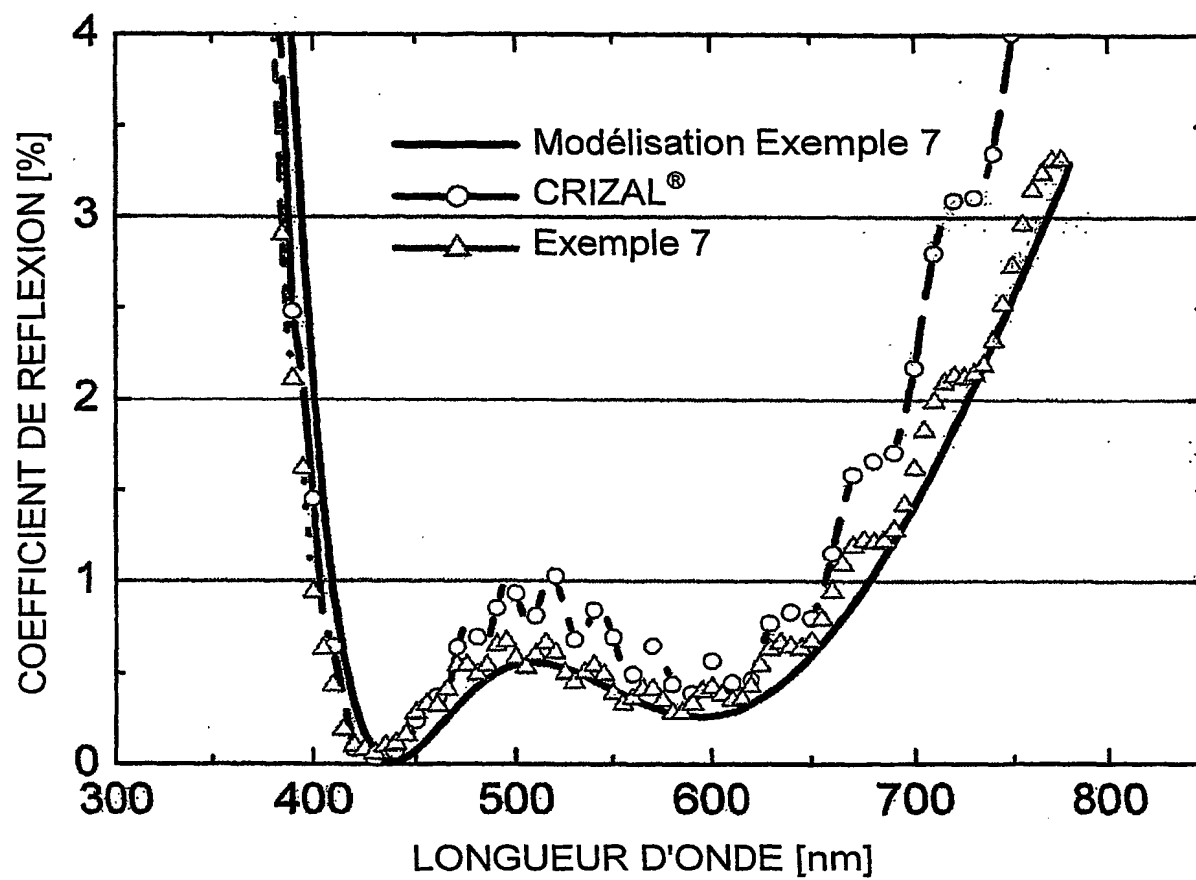


FIGURE 3

Best Available Copy



4/5

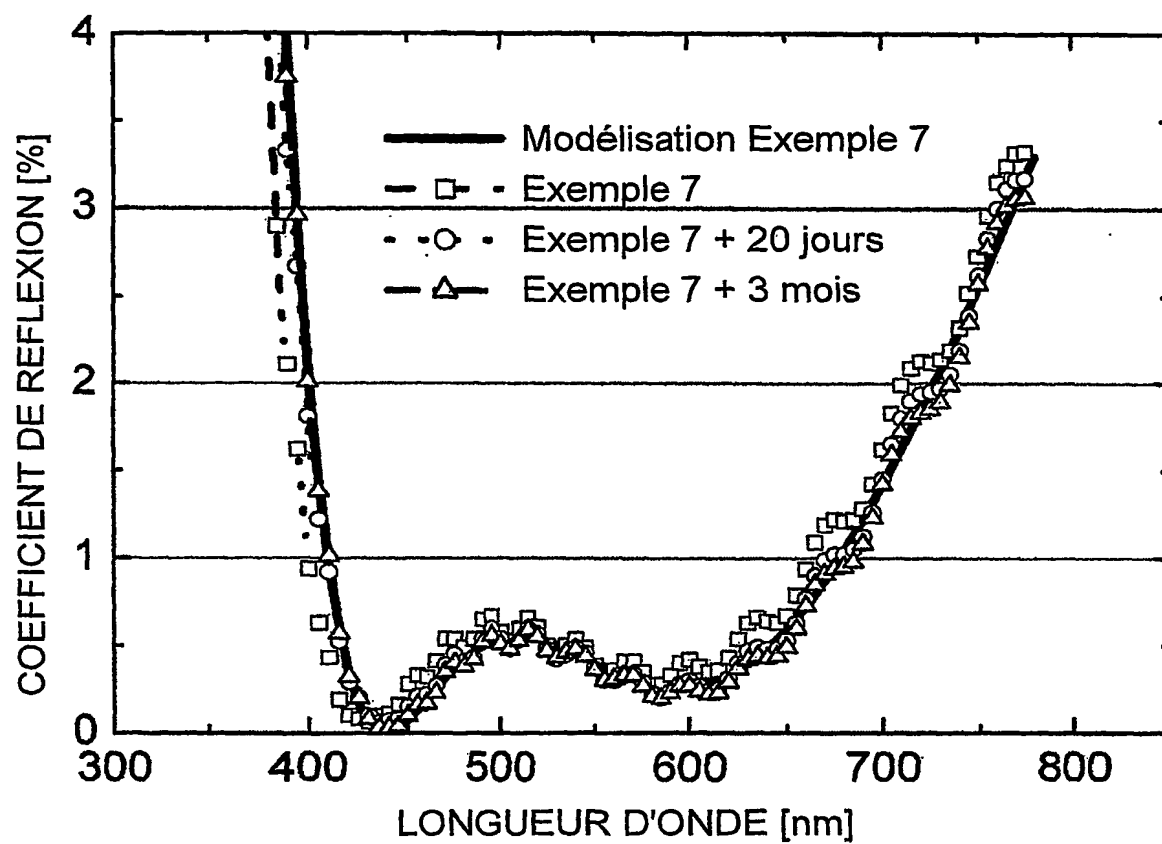


FIGURE 4

Best Available Copy

5/5

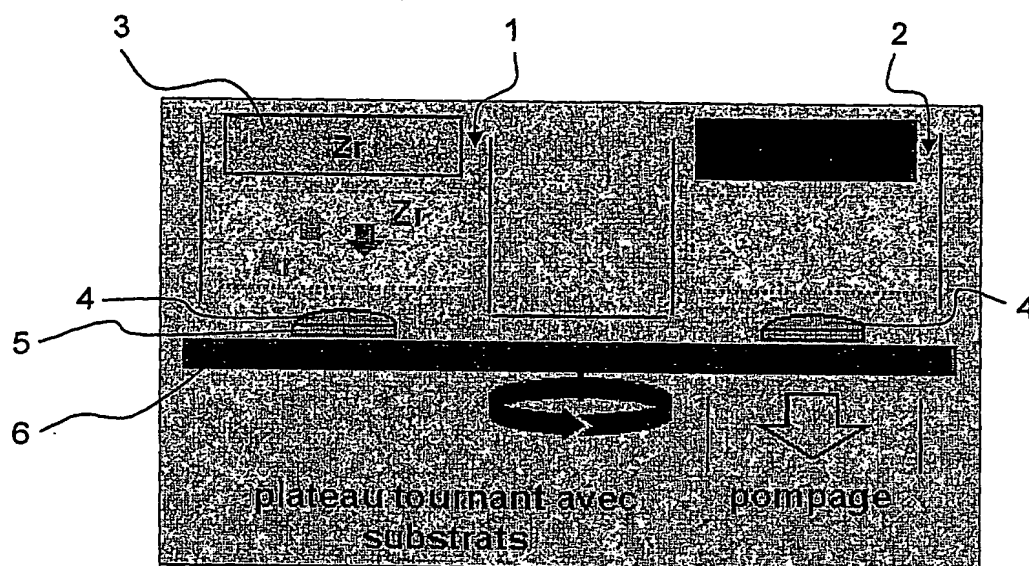


FIGURE 5

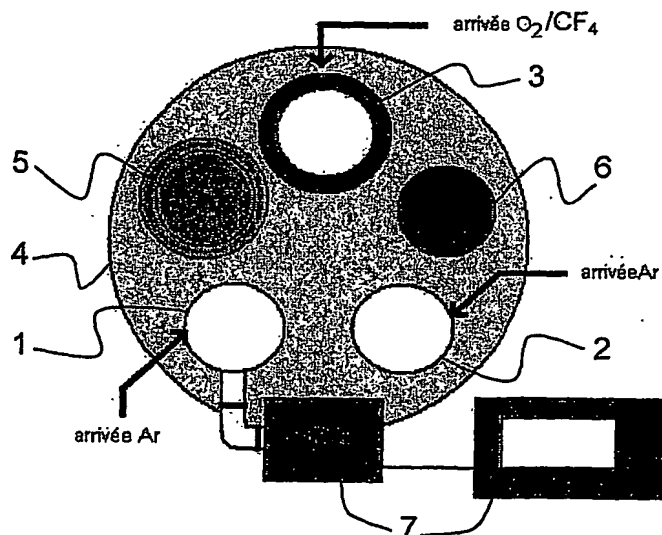


FIGURE 6

Best Available Copy